



УДК 543

Сопряженный транспорт ионов аммония с водородными и гидроксильными ионами при электродиализе в области сверхпредельных плотностей тока

Аминов О.М., Шапошник В.А., Губа А.А., Куценко А. Е

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 30.08.2013 г.

Аннотация

Изучена зависимость потоков аммония через катионообменную мембрану как функция плотности тока. Уменьшение потока аммония при сверхпредельных плотностях тока мы объяснили барьерным эффектом, а возрастание потоков аммония сопряженным транспортом с водородными ионами.

Ключевые слова: аммоний, электродиализ, ионообменные мембраны, сверхпредельные плотности тока, барьерный эффект, сопряженный транспорт

The dependence of ammonium fluxes through cation-exchange membrane on the current density was studied. The decrease of fluxes by overlimiting current density we explain as the barrier effect, increase of ammonium fluxes we explain by the conjugative transport with hydrogen ions.

Keywords: Ammonium, electro dialysis, ion exchange membrane, overlimiting current density, barrier effect, conjugation transport

Введение

В 1840 г. Ю. Либих опубликовал результаты своих многолетних исследований, в которых были изложены доказательства необратимого вывода минеральных компонентов из почв при питании и необходимости их восполнения искусственными удобрениями [1]. Если обычно путь от открытия до признания бывает долгим, то работу Ю. Либиха опубликовали одновременно на английском, немецком, французском языках и сразу же приступили к её реализации. Во времена Либиха население земного шара было около 1 млрд. человек и дальнейшему приросту народонаселения мы в первую очередь обязаны использованию минеральных удобрений. Среди минеральных удобрений одними из самых распространенных являются соли аммония, необходимые для синтеза белков при росте листьев и стеблей. В современной промышленности первой стадией получения аммонийных солей является синтез аммиака (Нобелевские премии Ф. Габера в 1918 г. и К. Боша в 1931 г.). Так как почвы проявляют катионообменные свойства, то применение азотных удобрений в виде солей аммония наиболее рационально. Сточные воды производства солей аммония в настоящее время наиболее

целесообразно концентрировать для повторного использования электродиализом с ионообменными мембранами [2]. Электродиализ разбавленных растворов при использовании плотностей тока ниже предельных имеет низкую производительность, поэтому для её увеличения применяет плотности тока, значительно превышающие предельные диффузионные плотности тока, особенно, если электролиты не содержат катионы щелочноземельных металлов, вызывающих осадкообразование на мембранах. При электродиализе солей слабых кислот и оснований, а также амфолитов, становится реальностью создание нелинейной среды в связи неравномерным распределением внутренних источников энергии – джоулева тепла, образующегося при диссипации электрической энергии и энергий диссоциации – рекомбинации молекул воды. Результатом этих взаимодействий является появление нелинейных эффектов при переносе ионов. Как было показано при электродиализе аминокислот [3], при превышении предельных плотностей тока зависимость потока ионов через ионообменные мембраны имеет нелинейный характер. Он вызван сначала снижением потоков ионов аминокислот, а затем их повышением в связи с сопряжением ионов аминокислот с водородными и гидроксильными ионами, образованными при неравновесной диссоциации воды [4]. В данной работе ставится задача исследовать нелинейный транспорт ионов аммония через катионообменную мембрану при электродиализе в области сверхпредельных плотностей тока.

Эксперимент

Эксперименты были проведены в электродиализаторе, изготовленном из семи плексигласовых секций, скрепленных шпильками. Анод аппарата был выполнен из платиновой проволоки, катод из нержавеющей стали. Секции были разделены чередующимися катионообменными МК-40 и анионообменными мембранами МА-41 производства ОАО «Щекиноазот». Порядок расположения мембран показан на рис. 1. Межмембранное расстояние составляло 0.8 см, высота рабочей части каждой секции 20.1 см, ширина 1.1 см.

В секцию 4 непрерывно подавали 0.01 М раствор нитрата аммония со скоростью 0,05 см/с. В секции 2 и 6 подавали 0.50 М, в секции 1, 3, 5, 7 0.002 М растворы нитрата калия. Эксперименты были проведены в непрерывном проточном режиме. Электродиализ проводили при наложении градиента электрического потенциала на аппарат (рис. 1). Источником постоянного тока был стабилизированный выпрямитель АИП-Б5, поддерживавший постоянную силу тока (гальваностатический режим) с точностью 0.5%. Напряжение на клеммах аппарата измеряли высокоомным вольтметром В7-15, а силу тока в цепи амперметром М-104. При включении постоянного тока катионы из секций 2, 4, 6 мигрировали к катоду через проницаемые для них катионообменные мембраны, но их дальнейшая миграция ограничивалась анионообменными мембранами. Навстречу им из секций 2, 4, 6 через анионообменные мембраны, мигрировали анионы по направлению к аноду, и их дальнейшая миграция была ограничена мало проницаемыми для анионов катионообменными мембранами. В результате возникал симметричный процесс, при котором массы веществ из растворов секций 2, 4, 6 постоянным электрическим током переносились в секции 3 и 5. В секциях 1 и 7 протекали электродные реакции. Секции 2, 4, 6 (дилюатные) выполняли функции деионизации или обессоливания. Секции 3 и 5 выполняли функции концентрирования веществ из растворов. В вытекающем из секции 5 растворе фотометрическим методом измеряли

концентрацию аммония с использованием реактива Несслера и сегнетовой соли при длине волны 440 нм, концентрацию водородных ионов измеряли методом прямой потенциометрии с использованием стеклянного электрода.

Особенность метода проведения электродиализа было создание условий, при которых предельные диффузионные токи превышались только на ионообменных мембранах, ограничивающих секцию 4, через которую пропускали исследуемый раствор средней или низкой концентрации. Через другие секции деионизации 2 и 6 пропускали более концентрированный раствор электролита, который не мешал аналитическому определению ионов мигрирующих в секции концентрирования 3 и 5. Разность концентраций имеет такой же смысл, как и в вольт - амперометрическом анализе, где фоновый электролит имеет более чем 50 кратное превышение концентраций в сравнении с исследуемым раствором. Так как мембрана разделяющая секцию 5 и 6 работала в области плотностей тока ниже предельных диффузионных, то возникла возможность исследовать продукты переноса только через катионообменную мембрану, разделяющую секции 4 и 5 электродиализатора, как в области плотностей тока ниже предельных диффузионных, так и выше их.

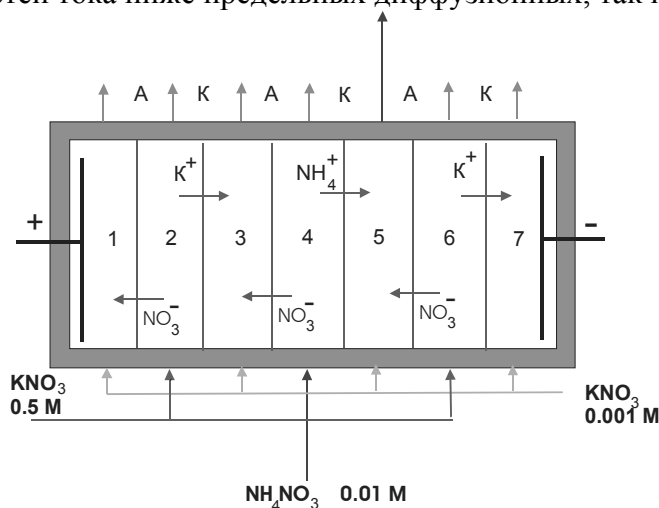


Рис. 1. Схема электродиализатора с чередующимися анионообменными (А) и катионообменными (К) мембранами. 1- 7 – номера секций.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлена зависимость потоков ионов аммония от плотности тока, имеющая три различных участка. Первый линейный участок соответствует плотностям тока ниже предельных диффузионных плотностей тока. Для него характерен перенос через мембрану только противоионов, которыми в нашем эксперименте были катионы аммония.

При превышении предельного тока на межфазной границе катионообменной мембраны и раствора соли аммония возникает процесс необратимой диссоциации молекул воды, при котором водородные ионы, как один из продуктов диссоциации необратимо мигрируют через катионообменную мембрану. Обратный транспорт водородных ионов в раствор секции 4 из секции 5 возможен только в виде потока молекулярной диффузии, то есть вместе с анионом. Однако миграция аниона через катионообменную мембрану ограничена её избирательной селективностью к катионам. Результатом необратимой диссоциации молекул воды на межфазной границе катионообменной мембраны и раствора является повышение рН в диффузионном пограничном слое у катионообменной мембраны в растворе секции 4

и снижение рН в диффузионном пограничном слое у той же мембраны в растворе секции 5.

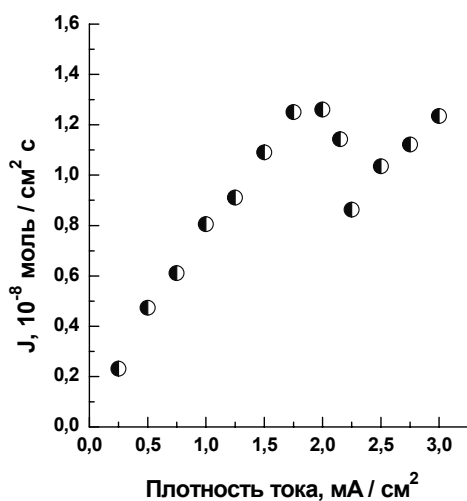


Рис. 2. Зависимость потока ионов аммония через катионообменную мембрану от плотности тока при электродиализе при линейной скорости 0.05 см/с

С позиций теории Брэнстеда аммоний является слабой кислотой



с константой диссоциации $5.55 \cdot 10^{-10}$ [5]. В щелочном диффузионном пограничном слое катионы аммония вступают в реакцию с гидроксильными ионами и превращаются в сопряженное с ними основание, имеющее большую величину константы диссоциации $1.8 \cdot 10^{-5}$, чем ион аммония как кислота



Уменьшение концентрации ионов аммония при протекании реакции (2) в диффузионном пограничном слое на границе раствора секции 4 с катионообменной мембраной приводит к снижению потока ионов. По аналогии с явлением, которое нами наблюдалось при электродиализе аминокислот [3], мы называем снижение потоков аммония барьерным эффектом.

Процессы необратимой диссоциации проходят как на межфазной границе раствора нитрата аммония с катионообменной мембраной МК-40, так и на границе с анионообменной мембраной МА-41. Было установлено, что генерация гидроксильных ионов на границе анионообменной мембраны МА-41 проходит значительно более интенсивно, чем генерация водородных ионов на межфазной границе катионообменной мембраны МК-40 [6]. Следствием этого является миграция водородных ионов от межфазной поверхности анионообменной мембраны в секции 4 к поверхности катионообменной мембраны, нейтрализация щелочной среды и сопряженная миграция водородных и аммонийных ионов через катионообменную мембрану, разделяющую секции 4 и 5. Результатом является увеличение потоков аммонийных ионов при плотности тока выше 2.4 мА/см². Общий результат явлений переноса представлен на схеме 3.

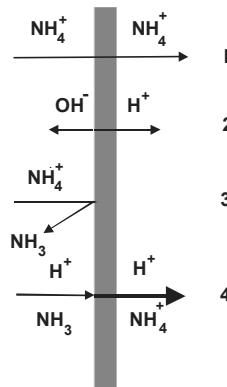


Рис. 3. Схема барьерного эффекта и сопряженного транспорта ионов аммония через катионообменную мембрану при электродиализе. 1 – линейный транспорт ионов аммония при плотностях тока ниже предельных диффузионных, 2 – необратимая диссоциация молекул воды, 3 – барьерный эффект, превращающий катионы аммония в сопряженное основание, 4 – нейтрализация аммиака водородными ионами, образованными на межфазной границе анионообменной мембраны, разделяющей секции 3 и 4, и раствора, и сопряженный транспорт ионов аммония с водородными ионами через катионообменную мембрану

Рис. 4 показывает зависимость рН в растворе секции 5 от плотности тока. Снижение рН является результатом как процесса необратимой диссоциации молекул воды на границе раствора нитрата аммония и катионообменной мембраны, так и необратимой диссоциации молекул воды на границе раствора с анионообменной мембраной, разделяющей секции 3 и 4. С межфазной границы анионообменной мембраны и раствора гидроксильные ионы мигрируют через мембрану по направлению к аноду, а водородные ионы к катионообменной мембране, разделяющей секции 4 и 5, и далее по направлению к катоду. Дальнейшая электромиграция водородных ионов к катоду ограничена анионообменной мембраной разделяющей секции 5 и 6.

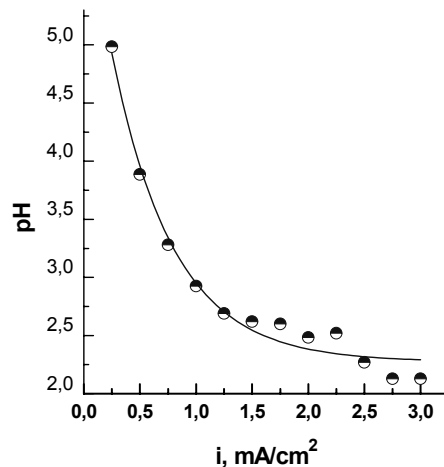


Рис. 4. Зависимость рН раствора в секции концентрирования 5 от плотности тока при электродиализе нитрата аммония в аппарате 1

Проведенные эксперименты с электродиализатором, в котором предельные плотности тока превышаются только на двух мембранах, ограничивающих раствор секции 4, дают возможность получить смесь нитрата аммония и азотной кислоты. Более сильная азотная кислота подавляет диссоциацию слабой кислоты, и

концентрация аммония в концентрате уменьшается. При использовании такого концентрата в качестве удобрения сорбция аммония почвой уменьшается, так как почвы представляют собой природные катионообменники и сорбируют преимущественно ионы более сильного электролита. Как результат, мы получаем нежелательное закисление почвы и малую сорбцию аммонийных ионов.

Выбранная нами схема электродиализатора дала возможность исследования концентрационной поляризации на катионообменной мембране, разделяющей секции 4 и 5, при сверхпредельных плотностях тока. Полученные результаты позволяют сделать обобщения для традиционного варианта электродиализатора, в котором концентрации растворов, подаваемых во все секции обессоливания равны. В этом случае нужно учитывать, что скорость генерации гидроксильных ионов на границе растворов с анионообменными мембранами значительно больше скорости генерации водородных ионов границами растворов с катионообменными мембранами [6]. Следовательно, в секции концентрирования 4 рН будет не снижаться, как показано на рис.4, а увеличиваться в связи с нейтрализацией кислоты встречными интенсивными потоками гидроксильных ионов. В результате из всех секций концентрирования 2,4,6 будет вытекать щелочной раствор гидроксида аммония, который называют аммиачной водой [7]. Он находит применение как удобрение, для аммонизации кормов, в производстве соды, ферросплавов и красителей. При повышении рН, так же как и при понижении рН по сравнению величиной 5.1 (собственная величина рН 0.1 М солей аммония) снижается его ионная сила в связи с действием одноименного иона сильного электролита. Однако природные почвы являются слабокислотными катионообменниками, в которых основными ионогенными группами являются карбоксильные и оксигруппы [8]. С увеличением рН увеличивается диссоциации ионогенных групп почвы, и тем самым увеличивается сорбция катиона аммония в почвах.

Заключение

Обнаружены нелинейные эффекты при переносе катионов аммония через катионообменную мембрану при электродиализе в сверхпредельном электрическом режиме. При превышении предельного диффузионного тока потоки аммония сначала снижаются вследствие реакции с гидроксильными ионами, образованными при необратимой диссоциации на межфазной границе катионообменной мембраны и раствора (барьерный эффект). При дальнейшем увеличении плотности тока происходит нейтрализация щелочи и увеличение переноса аммония вследствие сопряженного транспорта с водородными ионами, образованными на межфазных границах раствора секции обессоливания с анионообменной и катионообменной мембранами.

Список литературы

- 1.Liebig G.F. Organic Chemistry in its Application to Agriculture and Physiology. London: Taylor & Walton, 1840.
- 2.Siminiceanu I., Cotet I.L. Electridialysis of ammonium sulfate solutions: Experimental study and mathematical modelling // Scientific Study & Research. – 2005. – V. VI (2). – 205-210.

3. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V. Barrier effect during the electro dialysis of ampholytes // Journal of Membrane Science. – 1999. – V. 161. – P. 223-228.
4. Шапошник В.А., Кастючик А.С., Козадёрова О.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 9. – С.1155-159.
5. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. – Т.1. – М.: Химия, 1978.
6. Шапошник В.А., Козадёрова О.А. Перенос водородных и гидроксильных ионов через ионообменные мембраны при сверхпредельных плотностях тока // Электрохимия. – 2012. – Т.48, № 8. – С. 870-875.
7. Баранов П.А., Коренков Д.А., Павловский И.В. Жидкие азотные удобрения. М.: 1961.
8. Тейт Р. Органическое вещество почвы. – М.: Мир. 1991.

Аминов Олег Максимович – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Шапошник Владимир Алексеевич – д.х.н, профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Губа Антон Александрович – студент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Куценко Александра Евгеньевна - студент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Aminov Oleg M. – the post-graduate of the chair of Analytical Chemistry department, Voronezh State University, Voronezh e-mail: my-electronics@yandex.ru

Shaposhnik Vladimir A. – Dr.Sc., Professor of Analytical Chemistry department, Voronezh State University, Voronezh e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com

Guba Anton A. – student of Analytical Chemistry department, Voronezh State University, Voronezh

Kutsenko Alexandra E. – student of Analytical Chemistry department, Voronezh State University, Voronezh